

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-096313

(43)Date of publication of application : 03.04.2003

(51)Int.Cl.

C08L101/00
C08K 7/06
C08L 65/04

(21)Application number : 2001-295899

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 27.09.2001

(72)Inventor : TSUKAMOTO JUN
SANADA JUNJI

(54) POLYMER COMPOSITE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To industrially obtain a polymer having a high carrier mobility usable as a semiconductor material.

SOLUTION: A polymer composite comprises a monolayer carbon nanotube and/or a multilayer carbon nanotube and a polymer wherein the wt.% of the carbon nanotube is from not less than 0.1% to not more than 7% to the polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-96313

(P2003-96313A)

(43)公開日 平成15年4月3日(2003.4.3)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

キーワード(参考)

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 101/00

4 J 0 0 2

C 0 8 K 7/06

C 0 8 K 7/06

C 0 8 L 65/04

C 0 8 L 65/04

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願2001-295899(P2001-295899)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(22)出願日

平成13年9月27日(2001.9.27)

(72)発明者 塚本 遼

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 真多 淳二

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

Fターム(参考) 4J002 A4D11 C0001 DA036 FA046

FD016 GQ05

(54)【発明の名称】 重合体コンポジット

(57)【要約】

【課題】半導体素材として使用することができるキャリア移動度の高い高分子を工業的に供給する。

【解決手段】単層カーボンナノチューブおよび／または多層カーボンナノチューブと重合体とからなり、該カーボンナノチューブの重量分率が重合体に対し0.1%以上7%以下である重合体コンポジット。

【特許請求の範囲】

【請求項1】単層カーボンナノチューブおよび／または多層カーボンナノチューブと重合体とからなり、該カーボンナノチューブの重量分率が重合体に対し0.1%以上7%以下である重合体コンポジット。

【請求項2】重合体が共役系高分子からなる請求項1記載の重合体コンポジット。

【請求項3】共役系高分子が螺旋構造を持つ高分子である請求項2記載の重合体コンポジット。

【請求項4】請求項1～3のいずれか記載の重合体コンポジットを半導体素材として用いた薄膜トランジスタ素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノチューブと重合体からなる重合体コンポジット、および該重合体コンポジットを半導体素材として用いた薄膜トランジスタ素子に関する。

【0002】

【従来の技術】共役系高分子は半導体特性を有することから従来のシリコンや化合物半導体に替わる素材として注目されている。このような高分子が半導体素材として使用できれば、素材の安価さ、素子製造プロセスの大幅な削減が期待される。しかし、共役系高分子はキャリアの移動度が遅いために半導体素材として使用されておらず、従来、結晶のシリコン、ガリウムヒ素、非晶性シリコンなどの無機化合物が使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】半導体素材には、一般にその素材が有するキャリア（電子、正孔）に高い移動度が要求されるが、共役系高分子では従来の無機結晶半導体や非晶質シリコンと比べて移動度が低いという欠点がある。これは高分子の非晶領域や高分子鎖間でのキャリアの散乱やトラップによるキャリアの捕捉によるものと考えられる。このため、共役系高分子を用いた電界効果型トランジスタ（Field Effect Transistor、以下FETと略す）などの半導体素子では応答時間や出力電流が十分でないという課題がある。

【0004】FET素子においてソース電極とドレイン電極間に流れる電流が飽和する領域の電流 I_s （飽和電流と呼ぶ）は次式

$$I_s = (\mu C W / 2 D) (V_g - V_{th})^2 \quad (1)$$

で表される。

【0005】ここで、Cはゲート／絶縁体での容量、D、Wはそれぞれソース電極とドレイン電極間の距離、電極幅である。V_gはゲート電圧、V_{th}は飽和電流が流れ始めるゲート電圧である。式（1）からわかるようにFETの飽和電流を上げるには半導体素材の移動度 μ を高めることが不可欠である。本発明は半導体素材のキャリアの移動度 μ を高めることを目的とするものである。

【0006】

【課題が解決する手段】上記課題を達成するために、本発明は下記の構成からなる。

（1）単層カーボンナノチューブおよび／または多層カーボンナノチューブと重合体とからなり、該カーボンナノチューブの重量分率が0.1%以上7%以下である重合体コンポジット。

（2）重合体が共役系高分子からなる上記（1）の重合体コンポジット。

（3）共役系高分子が螺旋構造を持つ高分子である上記（2）の重合体コンポジット。

（4）上記（1）～（3）のいずれかの重合体コンポジットを半導体として用いた薄膜トランジスタ素子。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明者らは共役系高分子の移動度を高める方法について鋭意検討した結果、本発明に到った。以下、本発明について詳述する。

【0008】1. カーボンナノチューブの合成方法

カーボンナノチューブ（CNT）はアーク放電法、化学気相成長法（CVD法）、レーザー・アブレーション法等によって作製されるが、いずれの方法も本発明に使用される。カーボンナノチューブには1枚の炭素膜（グラフエン・シート）が円筒筒状に巻かれた単層カーボンナノチューブ（SCTN）と、複数のグラフエン・シートが同心円状に巻かれた複層カーボンナノチューブ（MWCNT）とがあるが、本発明にはSWCNT、MWCNTのいずれも使用される。上記の方法でSWCNTやMWCNTを作製する際には、同時にフラーレンやグラファイト、非晶性炭素が副生産物として生成され、またニッケル、鉄、コバルト、イットリウムなどの触媒金属も残存するので、これらの不純物を精製する必要がある。また、CNTは紐状に形成されるので、コンポジットのフィラーとして供するためには、短繊維状にカットすることが必要である。以上の不純物の精製や短繊維へのカットには、硝酸、硫酸などによる酸処理とともに超音波処理が有効であり、またフィルターによる分離を併用することは純度を向上させる上でさらに好ましい。本発明で用いられるCNTの直径は特に限定されないが、1nm以上、100nm以下、より好ましくは50nm以下が良好に使用される。

【0009】なお、カットしたCNTだけではなく、あらかじめ短繊維状に作製したCNTも本発明により好ましく使用される。このような短繊維状CNTは基板上に鉄、コバルトなどの触媒金属を形成し、その表面にCVD法により700～900℃で炭素化合物を熱分解してCNTを気相成長させることによって基板表面に垂直方向に配向した形状で得られる。このようにして作製された短繊維状CNTは基板から剥ぎ取るなどの方法で取り出すことができる。また、短繊維状CNTはポーラスシリコンのようなポーラスな支持体や、アルミナの陽極

酸化膜上に触媒金属を担持させ、その表面にCNTをCVD法にて成長させることもできる。触媒金属を分子内に含む鉄フタロシアニンのような分子を原料とし、アルゴン/水素のガス流中でCVDを行うことによって基板上にCNTを作製する方法でも配向した短繊維状のCNTを作製することもできる。さらには、SiC単結晶表面にエピタキシャル成長法によって配向した短繊維状CNTを得ることもできる。

【0010】2. 高分子の合成方法

本発明ではコンポジットを構成する重合体として特に限定されるものではない。具体的にはエポキシ系高分子、ポリメチルメタアクリレートに代表されるアクリル系高分子、ポリフッ化ビニリデンに代表されるフッ素系高分子、ポリイミド系高分子などが挙げられる。またなかでも共役系高分子が好ましく用いられる。特に重合体の分子構造が螺旋構造を持つ共役系高分子が好ましく使用される。これらの共役系高分子としては、例えばポリフェニレンビニレン (PPV) 誘導体、ポリチエニレンビニレン (PTV) 誘導体、ポリフェニルアセチレンなどが挙げられる。

【0011】PPV誘導体、PTV誘導体は、ウィティッヒ反応法、脱ハロゲン化水素法、またはスルホニウム塩分解法などの合成方法を経由して得ることができる。何れの方法もキシリレンジハライドをスタート原料とし、縮合反応によって重合させ、不必要となった置換基を脱離することによって該誘導体を得る。一方、主鎖の並び方としてフェニレンの置換基の位置が、p-位、m-位、o-位のものを選ぶことができるが、目的に合わせて出発原料のキシリレンジハライドの種類を、p-キシリレンジハライド、m-キシリレンジハライド、o-キシリレンジハライドに変えて所望の置換基の位置のものを選択する。

【0012】螺旋構造を有するPPV誘導体はp-位とm-位が交互に連なったPPVの交互共重合体によって得ることができる。例えば、PPVの交互共重合体の合成にはビニレン基がm-位にあるm-キシリレンジクロライドを出発原料として用いられる。ビニレン基の構造にはシス体とトランス体のものがあり、合成方法によってシス体とトランス体の生成割合が異なってくるので、所望の構造を得るために最適な合成方法を選ぶ必要がある。好ましくはトランス体を多く得るためにウィティッヒ反応法を用いて合成される。この出発原料から中間生成物のm-キシリレン-ビス- (トリフェニルホスホニウムクロライド) を合成し、次いでこの中間生成物と、テレフタルアルデヒドを溶媒に溶解させることによりp-フェニレンビニレンとm-フェニレンビニレンからなる交互共重合体PPVが作製される。ポリフェニルアセチレンはトルエン溶媒中で触媒 (6塩化タングステン/テトラフェニル錫) を用いて合成される。

【0013】3. 分散方法

上記の方法で合成された共役系高分子と短繊維化したカーボンナノチューブを適当な溶媒に混合して、コンポジット溶液を調製し、本発明の重合体コンポジットを得ることができる。用いる溶媒としてはメタノール、トルエン、キシレンなど共役系高分子またはその中間体が可溶なものであれば好ましく使用される。このようにして得られた溶液に、好ましくは超音波洗浄機で超音波を約20時間照射し、1日程度放置してスピナー塗布用の塗液を得ることができる。

【0014】本発明のコンポジット重合体において使用されるカーボンナノチューブの量は、共役系高分子に対しカーボンナノチューブを重量分率で0.1%以上7%以下の範囲、より好ましくは0.1%以上3%以下で混合することが重要である。この範囲の添加によって移動度が大きく増大させることができる。すなわち、高分子間または結晶子などドメインの間をキャリアが移動するに際し、高分子間やドメイン間の構造の乱れによってキャリアがトラップされたり、散乱されるため、外部に観測される移動度は本来高分子が有する移動度より大きく低下している、一方、カーボンナノチューブを適度に含む重合体では、高分子間やドメイン間を移動度の高いカーボンナノチューブが橋渡しするため、高移動度が得られると考えられる。

【0015】しかし、7%を越えてカーボンナノチューブを混合すると、カーボンナノチューブ間の接触する割合がふえ、重合体の導電性が急激に増加して金属状態に近づくので半導体として利用することができない。一方、0.1%より少ないと橋渡しする確率が少ないため移動度を向上させる効果が少ない。従って本発明では共役系高分子に対するカーボンナノチューブの量は重量分率で0.1%以上7%以下、とくに0.1%以上3%以下の範囲が好ましい。

【0016】4. TFT作製方法

上記の方法で合成されたコンポジット重合体を用いた薄膜トランジスタの製造方法をFETを例にして説明する。まず、n⁺シリコンウェーハをゲート電極基板とし、該ウェーハ上に形成されたSiO₂膜を誘電体層として使用する。次にSiO₂膜上にソース電極とドレイン電極と形成するため、先ず薄いチタンの薄層、続いて金の膜をスパッタリング法で形成する。ソース電極とドレイン電極のパターニングはリソグラフィー法によって行われる。あるいは、マスクを使用してスパッタリングにより電極パターンを直接形成することも可能である。ソース電極とドレイン電極との間の距離は一般には10~20μm、電極幅は10mm程度であるが、要求されるFET特性によって変わることがある。次に前述の方法で得られたコンポジット重合体の溶液を上記の電極基板にのせてスピナー法により薄膜を作製した後、熱処理を行ってコンポジット重合体を電極上に形成される。次に上記のゲート電極、ソース電極、ドレイン電極

からそれぞれリード線を取り出してFET素子が作製される。なおFET特性の評価は、例えばヒューレット・パッカード社製ピコアンメータ/ボルテージソースを用い、ゲート電圧を変えながらソース、ドレイン間の電圧-電流特性を測定することができる。

【0017】5. 移動度の測定

コンポジットのキャリアの移動度は以下のようにして求められる。すなわち、まずガラス基板に金属層（白金、金など）をスパッタリングで形成した後、この金属表面上にコンポジット重合体をスピナーを用いて塗布する。次に、この塗布膜表面に金属薄膜をスパッタリングにより形成する。コンポジット重合体を挟む電極間に電圧（V）を印加し、その時の電流（I）を求めた。電流（I）は次式

$$I = 9 \varepsilon \mu V^2 / 8 d^3 \quad (2)$$

で表される。電圧Vを増して行くとIがVに比例するオーミックな挙動から、Vの2乗に比例する空間電荷制限電流の領域に入る。

【0018】上記式（2）において、 ε は重合体コンポジットの誘電率、 μ は移動度、dは塗布膜の厚みである。この領域で式（2）から移動度 μ が算出される。なお、FETの電流特性を示す式（1）を用いて、FET特性から移動度を求めることもできる。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに具体的に説明する。もっとも、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0020】実施例1

コンポジットの重合体として使用するPPV誘導体であるポリ（m-フェニレンビニレン-co-2, 5-ジオクトキシ-p-フェニレンビニレン（以下PmPVと略す）の合成を以下の方法で作製した。まず、ヒドロキノンを出発原料とし、アリカリ存在下エタノール中で2, 1等量のオクチルブロマイドと反応させ、ジオクトキシベンゼンを得た。次いで25% HBr 酢酸溶液中で6等量のパラホルムアルデヒドと反応させることでプロモメチル化し、メタノールで洗浄して、2, 5-ジオクトキシ-p-ジキシリレンブロマイドを得た。さらにN, N-ジメチルホルムアミド中で2, 2等量のトリフェニルフォスフィンと150℃で反応させ、生成した白色の沈殿物をN, N-ジメチルホルムアミドで3回、エチルエーテルで1回洗浄し、減圧乾燥することで、中間生成物の2, 5-ジオクトキシ-p-キシリレン-ビス（トリフェニルホスホニウムブロマイド）を得た。次いでこの中間生成物104.4 g（Fw1044、0.1モル）と、イソフタルアルデヒド14.7 g（Fw134、0.11モル）をエタノール640 mLに溶解させ、リチウムエトキシド/エタノール溶液（粒状リチウム1.75 gをエタノール500 mLに溶解させたもの）を室温で1時間かけて滴下した後、4時間反応さ

せ、黄色沈殿物を得た。次いでこの黄色沈殿物を、蒸留水40 mL/エタノール100 mL混合溶媒で2回、エタノール150 mLで1回洗浄した後、60℃で減圧乾燥させて40.2 g（収率87%）の黄色の反応物を得た。該反応物を赤外分光分析法によって分析した結果、PmPVであることを確認した。

【0021】アーク放電法によって作製された多層カーボンナノチューブ（MWCNT）と単層カーボンナノチューブ（SWCNT）とからなるCNTを硝酸と硫酸による酸処理、及び超音波洗浄器による超音波処理を20時間行うことで、不純物の精製とCNTの短繊維へのカットを行った。

【0022】上記の方法で合成されたPmPVをトルエン溶媒中に 10^{-3} モル濃度溶解させ、短繊維化したカーボンナノチューブをPmPVに対し重量分率で1%混合して、コンポジット溶液を調製した。該溶液に対し超音波洗浄機で超音波を照射した後、1日程度放置してスピナー塗布用の塗液を得た。予め蒸着によりアルミニウム電極1を作製したガラス基板上にこの塗液をスピナーで塗布し約2 μ m厚の膜を形成した。さらにこの膜上に蒸着によりアルミニウム電極2を形成し、アルミニウム電極1と2の間に電圧を印加しながら、塗布膜の電圧-電流特性を測定した。

【0023】この電圧-電流特性の測定結果を

$$I = 9 \varepsilon \mu V^2 / 8 d^3 \quad (2)$$

（ ε は重合体コンポジットの誘電率、 μ は移動度、dは塗布膜の厚み）に適用して移動度を測定したところ、移動度は $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ であった。

【0024】比較例1

カーボンナノチューブを混入させなかった以外は実施例1と全く同様の方法でPmPVのみの薄膜を形成し、移動度を測定したところ $2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ であった。

【0025】実施例2

実施例1で調製したスピナー塗布用の塗液を半導体素材として用い、薄膜トランジスタ（TFT）を以下のような手順で作製した。まず、n⁺⁺シリコンウェーハをゲート電極基板とし、該ウェーハ上に形成されたSiO₂膜を誘電体層として使用した。次にSiO₂膜上にソース電極とドレイン電極と形成するためまず薄いチタンの薄層、続いて金の膜をスパッタリング法で形成した。ソース電極とドレイン電極のパターニングはリソグラフィ法によって行った。ソース電極とドレイン電極との間の距離は20 μ m、電極幅は10 mmとした。次に実施例1で調製したPmPV重合体コンポジットのトルエン溶液を上記の電極基板にのせてスピナー法により薄膜を作製した後、200℃で熱処理を行うことによりコンポジット重合体からなる半導体層を電極上に形成した。上記のゲート電極、ソース電極、ドレイン電極からそれぞれリード線を取り出してTFT素子が作製される。T

FET特性の評価はヒューレット・パッカード社製ピコアンメータ/ボルテージソースを用い、ゲート電圧を0ボルトから40ボルトまで変えながらソース、ドレイン間の電圧-電流特性を測定した。図1にゲート電圧を-25ボルトとした時のドレイン間の電圧-電流特性を示す。飽和電流として約100nAの電流が得られた。

【0026】比較例2

スピナー塗布用の塗液としてカーボンナノチューブを含まない比較例1の塗液を半導体素材とした以外は、実施例2と全く同様な方法でTFT素子を作製し、TFT特性を測定した。この時の飽和電流は約1nAと低かった。

【0027】比較例3

実施例1におけるカーボンナノチューブの重量分率1重

量%を8重量%に変えた以外は実施例1と同様の方法で重合体コンポジットを作製した。この重合体コンポジットの電導度は $4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ と大きく増加したが、移動度は $7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ と低かった。

【0028】比較例4

比較例3において作製した重合体コンポジットを用いて、実施例2と同じ方法でFET素子を作製したが、FETの機能は全く認められなかった。

【0029】

【発明の効果】本発明の構成からなる重合体コンポジットを半導体素材として使用することにより、高性能な半導体素子を得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】FET素子の電圧・電流特性

【図1】

